# ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING DRY TONE

Patent number:

JP5188632

**Publication date:** 

1993-07-30

Inventor:

KURAMOTO SHINICHI; others: 02

Applicant:

RICOH CO LTD

Classification:

- international:

G03G9/08

- european:

**Application number:** 

JP19920001482 19920108

Priority number(s):

## Abstract of JP5188632

PURPOSE:To provide an electrostatic charge image developing dry toner available in fixing at low temp., scarcely generating a filming or fusing and having a long life. CONSTITUTION:As a releasing agent, contained in a toner a low molecular wt. polyolefine having 80 deg.-140 deg.C softening point and containing fluorine, meltable mixture of low molecular wt. polyolefine and polytetrafluoroethylene, a condensed polycyclic compound containing fluorine (e.g. fluorinated pitch) is contained.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平5-188632

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

G03G 9/08

365

## 審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-1482	(71)出願人	000006747
40.0 L FT =			株式会社リコー
(22)出顧日	平成4年(1992)1月8日		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(72)発明者	倉本 信一
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72)発明者	川崎 寛治郎
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72)発明者	萩原 登茂枝
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

## (54) 【発明の名称 】 静電荷像現像用乾式トナー

## (57)【要約】

【目的】 低温定着が可能で、現像中、フィルミングや 融着を起さない、長寿命の静電荷像現像用乾式トナーを 提供すること。

【構成】 トナーに含有される離型剤として、軟化点が80~140℃で、かつ、フッ素を含有する低分子量ポリオレフィン、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレンとの溶融混合物、フッ素を含有する縮合多環化合物(例えばフッ素化ピッチ)等を含有する静電荷像現像用乾式トナー。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低軟化点バインダー樹脂、着色剤及び離 型剤を主成分とする静電荷像現像用乾式トナーにおい て、離型剤が、軟化点が80℃から140℃で、かつ、 フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンであることを 特徴とする静電荷像現像用乾式トナー。

【請求項2】 フッ素含有低分子量ポリオレフィンが、 オレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合体であ ることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用乾式

【請求項3】 離型剤が、低分子量オレフィンとポリテ トラフルオロエチレンとの溶融混合物であることを特徴 とする請求項1記載の静電荷像現像用乾式トナー。

【請求項4】 離型剤がフッ素を含有する縮合多環化合 物であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像 用乾式トナー。

【請求項5】 フッ素を含有する縮合多環化合物が、フ ッ素化ピッチであることを特徴とする請求項4記載の静 電荷像現像用乾式トナー。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、離型剤を含む静電荷像 現像用乾式トナーに関する。

#### [0002]

【従来の技術】電子写真法、静電印刷法、静電記録法等 で形成される静電荷像は乾式法の場合、一般にバインダ ー樹脂及び着色剤を主成分とする乾式トナーで現像後、 コピー用紙上に転写、定着される。トナー像の定着法と しては種々あるが、熱効率が高いこと及び高速定着が可 能であることから熱ローラー定着方式が広く採用されて いる。このような熱定着方式で高速定着を行う場合、ト ナーには良好な低温定着性(又は、定着下限温度が低い こと)が要求される。また、このためにバインダー樹脂 としては低軟化点樹脂を含有させると、定着時にトナー 像の一部が熱ローラーの表面に付着し、これがコピー用 紙上に転移して地汚れを起こす、いわゆるオフセット現 象やコピー用紙が熱ローラー表面に付着して巻き付く、 いわゆる巻き付き現象(特に熱ローラー温度が低い時に 多い。) が発生しやすくなる。そこでこれらの現象を防 止する手段として特開昭51-143333号、同57 -148752号、同58-97056号、同60-2 47250号等では離型剤として固形シリコーンワニ ス、高級脂肪酸、高級アルコール各種ワックス等を添加 することが提案されているが、いずれも良好な低温定着 性を維持しながら、十分な耐オフセット性及び耐巻き付 き性を示すものは知られていない。具体的には従来の低 分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリ オレフィンワックスは耐オフセット性は良好であるが、 低温定着性が十分でなく、カルナウバワックス、キャン

び低温定着性は良好であるが、耐巻き付き性が十分では なく、また固形シリコーンワニス、固形シリコーンオイ ル、アミドワックス、高級脂肪酸、高級アルコール及び モンタンワックスは低温定着性は良好であるが、耐オフ セット性及び耐巻き付き性が十分ではない。しかも、従 来の離型剤はバインダー樹脂への分散性が悪いため、現 像中、離型剤がトナーから遊離して感光体や現像スリー ブに付着する。いわゆるフィルミングが多く、長期に亘 って安定して良質の画像を形成することは困難であっ

#### 10 た。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は定着 時、オフセット現象や熱ローラーへの巻き付き現象を発 生することなく、低温定着が可能な上、現像中、フィル ミングが少なく、トナー搬送部材、トナー層厚規制部 材、トナー補給補助部材等へのトナーの融着を起こさ ず、従って長期に亘って安定して高品質の画像が形成で きる高速定着に好適な長寿命静電荷像現像用乾式トナー を提供することである。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため の本発明の構成は、特許請求の範囲に記載のとおりの静 電荷像現像用乾式トナーである。その構成を要約する と、本発明の乾式トナーは低軟化点バインダー樹脂、着 色剤及び離型剤を主成分とする静電荷像現像用トナーに おいて、離型剤としてフッ素処理された低分子量ポリオ レフィンもしくはオレフィンとテトラフルオロエチレン との共重合体、低分子量オレフィンとポリテトラフルオ ロエチレンとの溶融混合物、フッ素を含有する縮合多環 化合物(例えばフッ素化ピッチ)を用いたことを特徴と するものである。

【0005】フッ素処理された低分子量ポリオレフィン は、低分子量ポリオレフィンとフッ素ガスとの反応を用 いる方法や、低分子量ポリオレフィンとCoF3やKC o F4などの金属フッ化物による反応を用いる方法で製 造される。またオレフィンとテトラフルオロエチレンの 共重合体は商品としてはMICRO POWDERS, INC. 製のPolyfluo 120 (mp 107 -110°C), Polyfluo 150 (mp 11 3-116°C), Polyfluo 190 (mp 1 21-132°C), Polyfluo 200 (mp 124-126°C), Polyfluo 302 (mp 121-132°C), Polyfluo373 (mp 124-127°C), Polyfluo 400 (m p 121-132°C), Polyfluo 523X F (mp  $113\sim117$ °C), Polyfluo 5 40 (mp 121~132°C) などが知られている。 また、低分子量オレフィンとポリテトラフルオロエチレ ンの溶融混合物は、商品としてMICRO POWDE デリラワックス等の植物性ワックスは耐オフセット性及 50 RS, INC. 製のPolysilk 14 (mp96

-118%), Polysilk 750 (mp 96 -109%), Polysilk 600 (mp 96 -109℃) などが知られている。

【0006】前記フッ素化ピッチは原料ピッチをフッ素 ガス雰囲気中に置くことにより得ることができる。フッ 素化ピッチの軟化点は原料ピッチの種類と反応温度で制 御される。反応温度が高いとフッ素の付加反応と同時に 開環反応が起きるため軟化点が低下するものと思われ る。また、フッ素化ピッチを空気中もしくは不活性ガス 中250~600℃で加熱、熱分解して軟化点を低下さ せることもできる。ここで、原材料ピッチとは、石油蒸 留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液 化油、コールタールなどの重質油からさらに低沸点成分 を除去したもの、もしくはさらに水素添加や熱処理を施 したもので、具体的には、等方性ピッチ、メソフェーズ ピッチ、水素化メソフェーズピッチ、メソカーボンマイ クロビーズなどがあげられる。

【0007】次に本発明のトナーに用いられる他の材料 について説明する。

【0008】まず、バインダー樹脂としては、種々の低 20 軟化点熱可塑性樹脂が用いられる。その具体例として は、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、αーメチ ルスチレン等のスチレン類;アクリル酸メチル、アクリ ル酸エチル、アクリル酸nープロピル、アクリル酸ラウ リル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のα-メチレン 脂肪族モノカルボン酸エステル類;アクリロニトリル、 メタアクリロニトリルなどのビニルニトリル;2-ビニ ルピリジン、4-ビニルピリジンなどのビニルピリジン 類;ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル などのビニルエーテル類;ビニルメチルケトン、ビニル 30 エチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニ ルケトン類;エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタ ジエン等の不飽和炭化水素類及びそのハロゲン化物、ク ロロプレンなどのハロゲン系不飽和炭化水素類などの単 量体による重合体あるいは、これら単量体を2種以上組 合せて得られる共重合体、及びこれらの混合物、あるい は、例えばロジン変性フェノールホルマリン樹脂、エポ キシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ アミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂などの 非ビニル縮合系樹脂あるいはこれらと前記ビニル系樹脂\*40

\*との混合物を挙げることができる。このうち、高分子量 成分と低分子量成分とを含有し、その数平均分子量Mn に対する重量平均分子量Mwの比Mw/Mn値が3.5 以上のスチレン系樹脂やポリエステル樹脂は良好な定着 性と共にそれ自体、非巻き付き性を有する点で好ましい ものである。着色剤としては、カーボンブラック、ニグ ロシン染料、ランプ黒、スーダンブラックSM、ファー スト・イエローG、ベンジジン・イエロー、ピグメント ・イエロー、インドファースト・オレンジ、イルガジン ・レッド、パラニトロアニリン・レッド、トルイジン・ レッド、カーミンFB、パーマネント・ボルドーFR R、ピグメント・オレンジR、リソール・レッド2G、 レーキ・レッドC、ローダミンFB、ローダミンBレー キ、メチル・バイオレットBレーキ、フタロシアニンブ ルー、ピグメントブルー、ブリリアント・グリーンB、 フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、ザボン ・ファーストイエローCGC、カヤセットY963、カ ヤセットYG、スミプラストイエローGG、ザボンファ ーストオレンジRR、オイル・スカーレット、スミプラ ストオレンジG、オラゾール・ブラウンB、ザボンファ ーストスカーレットCG、アイゼンスピロン・レッド・ BEH、オイルピンクOPなどがある。これら、着色剤 の使用量はバインダー樹脂に対し通常、1~30wt %、好ましくは3~20wt%程度である。

【0009】本発明のトナーには磁性トナーとして用い るために磁性体を含有せしめてもよい。このような磁性 粉としては鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の 粉末やマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合 金や化合物の粉末がある。これら磁性粉の含有量は通 常、トナー重量の15~70重量%である。更に、本発 明のトナーには流動性改善等のため、シリカ、アルミ ナ、酸化チタン等の微粉末を含有させることができる。 本発明のトナーを2成分現像剤として用いる場合は、鉄 粉、ガラスビーズ等のキャリア又は、これに樹脂をコー トしたキャリアと混合する。

[0010]

【実施例】以下に本発明を実施例によって説明する。 尚、部は全て重量部である。

【0011】実施例 [-1

ポリエステル樹脂(数平均分子量Mn=5000、重量平均分

子量Mw=55000, ガラス転移点Tg=62℃)

95部

Polyfluo 150 (MICRO POWDERS,

INC. 製)

5部

カーボンブラック (三菱カーボン社製#44)

8部

2部

含クロムモノアゾ染料(黒色、保土ケ谷化学社製TRH)

よりなる組成の混合物をヘンシェルミキサーで十分混合 した後、2本ロールで70~90℃の温度で約40分間 加熱溶融、混練し、室温まで冷却した。得られた混練物 を粉砕、分給して粒径5~10μmのトナーを得た。

【0012】本トナー100部に対して、コロイダルシ リカ0.3部を添加してトナーとした。このトナーを図 1に示すような現像装置にて画像出しを行い、定着温度 50 130℃のテフロンローラーで定着を行ったところ良好

な画像が得られその画像は、初期は勿論、10万枚プリ ント後も良質の画像が形成された。また、35℃、90 %RH、10℃、15%RHという高温高湿、低温低 湿、環境下でも常温常湿環境下のもとでの複写と同様の\*

\*画像が得られ感光体へのフィルミングも認められなかっ た。また、50℃環境で3日放置したが、ブロッキング は生じなかった。

95部

実施例 I - 2

スチレンー2ーエチルヘキシルアクリレート共重合体(Mn=

1 2 0 0 0, Mw=4 2 0 0 0 0, ガラス転移点Tg=5 5℃)

Polyfluo 150 (MICRO POWDERS,

INC. 製) 5部

銅フタロシアニン 3部

サリチル酸亜鉛塩染料(白色、オリエント化学社製 ボントロン

E - 84)3部

よりなる組成の混合物を用いて実施例1と同様にして粒 径5~10μmのトナーを得た。このトナーを図1に示 すような現像装置にて画像出し及び、定着温度125℃ のテフロンローラーで定着を行ったところ良好な画像が※ ※得られ、その画像は、10万枚プリント後も変わらなか った。また、50℃環境で3日放置したが、ブロッキン グは生じなかった。

【0013】 実施例 I-3

ポリエステル樹脂(数平均分子量Mn=5000, 重量平均分子

量Mw=55000, ガラス転移点Tg=62℃) 95部

161P(三洋化成製)をCoF3でフッ素処理したフッ素処理低

分子量ポリエチレン(軟化点約115℃) 5部

カーボンプラック (三菱カーボン社製#44) 8部

サリチル酸亜鉛塩染料(白色、オリエント化学社製 ボントロン

E - 84)3部

よりなる組成の混合物を用いて実施例1と同様にして粒 径5~10μmのトナーを得た。このトナーを図1に示 すような現像装置にて画像出し及び、定着温度125℃ のテフロンローラーで定着を行ったところ良好な画像が 得られ、その画像は、10万枚プリント後も変わらなか った。また、50℃環境で3日放置したが、ブロッキン グは生じなかった。

#### 【0014】比較例 I-1

Polyfluo 150 (MICRO POWDER S, INC. 製)の代わりに、低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業社製660P)を用いた他は実施例1と 同様にしてトナーを得た。トナー100部に対して、コ ロイダルシリカ 0. 3部を添加してトナーとした。この トナーを図1に示すような現像装置にて、先端にべた部 のある画像で出しを行ったところ定着温度125℃で は、ローラー巻き付きが生じた。

## 【0015】比較例1-2

S, INC. 製)の代わりに、テトラフルオロエチレン ーエチレン共重合体(旭硝子社製アフロスCOP)を用 いた他は実施例1と同様にしてトナーを得た。トナー1 00部に対して、コロイダルシリカ0.3部を添加して トナーとした。このトナーを図1に示すような現像装置 にて、先端にべた部のある画像で出しを行ったところ、 ローラー巻き付きが生じた。

## 【0016】比較例1-3

Polyfluo 150 (MICRO POWDER S, INC. 製)の代わりに、固形パラフィン(関東化 50 れた。

学)をCoF3でフッ素処理したフッ素処理低分子量ポ リエチレン(軟化点約70℃)を用いた他は実施例1と 同様にしてトナーを得た。トナー100部に対して、コ ロイダルシリカ0.3部を添加してトナーとした。この トナーを、50℃で1日保存しておくと、ブロッキング を生じた。

【0017】次に、離型剤としてフッ素化ピッチを用い 30 た実施例を示す。

## 【0018】製造例1

コールタールを400℃で熱処理、精製してメソカーボ ンマイクロビーズを得た。得られたメソカーボンマイク ロビーズをオートクレープに入れ、120℃にしてフッ 素ガスを導入し5日間反応させ、さらに窒素雰囲気中3 00℃で熱分解し、軟化点97℃のフッ素化ピッチを得 た。

## 【0019】製造例2

コールタールを400℃で熱処理、精製してメソカーボ Polyfluo 150 (MICRO POWDER 40 ンマイクロビーズを得た。得られたメソカーボンマイク ロビーズをオートクレーブに入れ、120℃にしてフッ 素ガスを導入し5日間反応させ、さらに窒素雰囲気中3 00℃で熱分解し、軟化点115℃のフッ素化ピッチを 得た。

#### 【0020】実施例11-1

実施例1のPolyfluo 150の代りに同量のフ ッ素化ピッチ(上記製造例1)を用いた以外は実施例 I -1と同じ組成の混合物を用い、同じ条件でトナーを作 製し、試験をした結果、実施例 I-1と同じ結果が得ら

#### 【0021】実施例II-2

実施例 I-1のPolyfluo 150の代りに同量 のフッ素化ピッチ (上記製造例2) を用いた以外は実施 例 I - 2 と同じ組成の混合物を用い、同じ条件でトナー を作製し、試験をした結果、実施例 I-2と同じ結果が 得られた。

#### [0022]

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の乾式ト ナーは、軟化点が80℃から140℃でありフッ素元素 を含有する低分子量ポリオレフィンやフッ素含有縮合多 10 4 スポンジローラ 環化合物を含有しているため、十分な耐オフセット性、 耐巻き付き性を有し、低温定着、従って高速定着が可能 であり、離型剤のバインダーへの分散性が良く、感光体 や現像スリーブへのトナーのフィルミングが少なく、長

期間に亘って安定した高品質の画像を形成できる等の利 点を有している。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーを用いるのに適当な現像装置を 説明するための模式図である。

## 【符号の説明】

- 1 静電潜像担持体
- 2 トナー搬送部材
- 3 弾性ブレード
- - 5 撹拌羽根
  - 6 トナー
  - 7 トナータンク

【図1】

